

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-114555

(43)Date of publication of application : 21.04.2000

(51)Int.Cl.

H01L 31/04

(21)Application number : 10-276781

(71)Applicant : SHARP CORP

(22)Date of filing : 30.09.1998

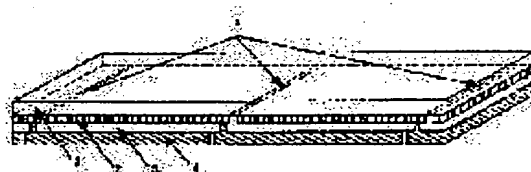
(72)Inventor : SANNOMIYA HITOSHI  
TACHIBANA SHINSUKE

## (54) MANUFACTURE OF THIN FILM SOLAR CELL

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a manufacture for obtaining separation resistance of a transparent electrode required for a thin film solar cell.

SOLUTION: ZnO is formed as a transparent conductive film 2 on a substrate 1 on which a thin film solar cell is formed. Patterning process is performed by laser scribe to form scribe lines 5, and then chemical etching is performed by using acetic acid or the like. When chemical etching is performed, fine irregularities are simultaneously formed on the surface of the transparent electrode. Consequently, the separation resistance becomes 10 M $\Omega$  or higher and complete separation is ensured up to the level that cannot be measured by a tester, etc. Subsequently, an amorphous Si layer 3 and a rear-surface electrode 4 are formed to form a thin film solar cell.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

13.07.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-114555

(P2000-114555A)

(43) 公開日 平成12年4月21日 (2000.4.21)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

H 0 1 L 31/04

識別記号

F I

H 0 1 L 31/04

テーマコード(参考)

A 5 F 0 5 1

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平10-276781

(22) 出願日 平成10年9月30日 (1998.9.30)

(71) 出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72) 発明者 三宮 仁

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ  
ャープ株式会社内

(72) 発明者 立花 伸介

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ  
ャープ株式会社内

(74) 代理人 100103296

弁理士 小池 隆彌

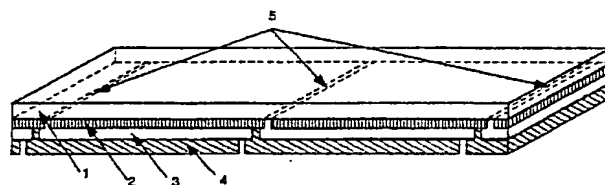
Fターム(参考) 5F051 AA05 CB27 DA17 EA03 EA09  
EA16 FA02 FA19 GA03

(54) 【発明の名称】 薄膜太陽電池の製造方法

(57) 【要約】

【課題】  $\text{SnO}_2$  からなる透明導電膜をレーザーパターニングすることが一般的であったが、近年  $\text{ZnO}$  が透明電極として用いられ始めており、これのパターニングが必要となっている。しかし  $\text{ZnO}$  を用いる場合、従来と同様にレーザーパターニングすると分離したパターン間で数百キロオームという不十分な分離抵抗しか得られないという問題点があった。

【解決手段】 薄膜太陽電池を形成する基板1上に、透明導電膜2として  $\text{ZnO}$  を形成し、それをレーザースクライブによるパターニング加工をしてスクライブライン5を形成し、その後に酢酸等による化学的なエッチングを行う。また、化学的なエッチングを行う際に、透明電極表面に微細な凹凸を同時に形成される。これにより、分離抵抗が10メガオーム以上となりテスター等では測定不能なレベルまで完璧に分離することが可能となる。その後、アモルファスSi層3、裏面電極4を形成して、薄膜太陽電池が形成される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 薄膜太陽電池を形成する基板上に、ZnOからなる透明導電膜を形成し、該透明導電膜に熱的な加工によるパターンニング加工を行い、その後化学的なエッチングを行うことを特徴とする薄膜太陽電池の製造方法。

【請求項2】 請求項1において、上記化学的なエッチングを行う際に、上記透明導電膜表面に微細な凹凸を同時に形成することを特徴とする薄膜太陽電池の製造方法。

【請求項3】 請求項2において、上記透明導電膜を600乃至800nmの膜厚に形成することを特徴とする薄膜太陽電池の製造方法。

【請求項4】 請求項1において、上記化学的なエッチングを行う際に、エッチング液として酸あるいはアルカリを用いてエッチングすることを特徴とする薄膜太陽電池の製造方法。

【請求項5】 請求項4において、上記エッチング液として、酢酸又は塩酸を用いることを特徴とする薄膜太陽電池の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、薄膜太陽電池の製造方法に関し、より詳細には、ZnOからなる透明電極の分離抵抗の低減に関する。

## 【0002】

【従来の技術】一般に薄膜太陽電池は、ガラス等の透光性絶縁基板上に $\text{SnO}_2$ やITO、ZnO等の透明導電膜が形成され、その上に非晶質半導体のp層、i層、n層がこの順に積層されて光電変換活性層が形成され、その上に金属薄膜裏面電極が積層されてなる構造と、金属基板電極の上に非晶質半導体のn層、i層、p層がこの順に積層されて光電変換活性層が形成され、その上に透明導電膜が積層されてなる構造とがある。

【0003】これらのうち、p-i-n層の順に積層する方法は、透光性絶縁基板が太陽電池表面カバーガラスを兼ねることができること、又、 $\text{SnO}_2$ 等の耐プラズマ性透明導電膜が開発されて、この上に非晶質半導体の光電変換活性層をプラズマCVD法で積層することが可能となったこと、等から多用されるようになり、現在の主流となっている。

【0004】この薄膜太陽電池の透明導電膜としては、 $\text{SnO}_2$ が一般的であるがZnOも用いられるようになってきており、太陽電池内部で光を有効に利用するため、これらの表面を凹凸化する技術も、特開平6-204527号公報などに示された方法で可能となってきている。

【0005】また、大面積化を行うためには、レーザーを用いて集積化を行い、直列接続するのが一般的な方法である。この構造は、ガラス基板等の透光性絶縁基板上

に透明導電膜を短冊状に形成し、その上に非晶質半導体層、次いで裏面電極を順に積層する。そして、1つの透明導電膜、非晶質半導体層、裏面電極からなる単位太陽電池の透明導電膜が隣接する単位太陽電池の裏面電極と接触する構造となるように、両電極および非晶質半導体層のパターンを形成する。

【0006】ZnO膜のパターニング法として、フォトリソグラフィ法を用い、酸性水溶液を用いてエッチングする方法もあるが、大面積化および低コスト化が困難で一般的ではない。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】これまでは $\text{SnO}_2$ をレーザーパターニングすることが一般的であったが、近年ZnOが透明電極として用いられ始めており、これのパターニングが必要となっている。しかしZnOを用いる場合、従来と同様にレーザーパターニングすると分離したパターン間で数百キロオームという不十分な分離抵抗しか得られないという問題点があった。

【0008】これはガラス基板を用いず、パターンニングも行わない特開平6-204527号公報では発生しなかった問題点である。また、薄膜太陽電池の変換効率向上のためには、透明電極であるZnOに微細な凹凸を形成することが必要であるが、凹凸を形成するために酢酸、塩酸等の酸により表面をエッチングした後にレーザーパターニングを行うと、やはり分離したパターン間で数百キロオームの分離抵抗しか得られないという問題点があった。

【0009】さらにこのようにパターニングされた透明電極の間に十分な分離抵抗（通常は数メガオーム以上、望ましくは10メガオーム以上）がなければ、集積化された薄膜太陽電池の変換効率はパターン間のリーク電流のために低下してしまうという問題点があった。

【0010】本発明は、上記の問題点を解決するためになされたものであり、薄膜太陽電池に必要な透明電極の分離抵抗を得る製造方法を提供することを目的とする。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の薄膜太陽電池の製造方法は、薄膜太陽電池を形成する基板上に、透明導電膜としてZnOを形成し、それをレーザー、放電加工等の熱的な加工によるパターンニング加工をする工程において、その工程の後に化学的なエッチングを行う。また、化学的なエッチングを行う際に、透明電極表面に微細な凹凸を同時に形成する。さらに、エッチング液として酢酸、塩酸等の酸あるいは水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリを用いる。

【0012】本発明においては、レーザー、放電加工等の熱的な加工によるパターンニング加工時に、ZnOが昇華する際にパターンニング間に再付着し、これがパターン間の分離抵抗を数百キロオームにしてしまうと考えられる。

【0013】それでは従来の $\text{SnO}_2$ を透明電極として用いた場合になぜ同様の問題が発生しなかったかという疑問が生じる。これは $\text{SnO}_2$ 自身の比抵抗が $\text{ZnO}$ よりも1桁以上大きいことに起因すると考えられる。

【0014】即ち $\text{SnO}_2$ では数メガオーム以上の分離抵抗が得られても、 $\text{ZnO}$ では数百キロオームの分離抵抗になってしまうからである。 $\text{ZnO}$ の場合酢酸、塩酸等の酸により簡単にエッチングできるため、レーザー等によりパターンニングした後、エッチングすることにより、再付着した $\text{ZnO}$ あるいは $\text{ZnO}$ の残渣を除去することができ、分離抵抗を10メガオーム以上のテスター等では測定不能なレベルまで完璧に分離することが可能となる。

【0015】さらに、透明導電膜の分離を行う時に、 $\text{ZnO}$ の表面形状を同時に凹凸化すると、薄膜太陽電池の変換効率が向上する。

【0016】これまで凹凸化した $\text{SnO}_2$ 膜をレーザーパターンニングするのが一般的であったが、 $\text{ZnO}$ の場合には表面を凹凸化するためには、2ミクロン程度の厚さに膜を形成するか、600～800nm程度膜を形成した後にエッチングすることにより適正な凹凸化を行うことができる。

【0017】しかし、凹凸化した後レーザーパターンニングしたのでは十分な分離抵抗が得られないため、レーザーパターンニング後にエッチングすることが必要である。その時にテクスチャーエッチングと同時にパターンニングの分離を行うことが可能である。テクスチャーエッチングとパターンニングの分離が同時に可能であることは、テクスチャーエッチングに要する時間がパターンニングの分離に必要な時間よりも長いからである。

【0018】テクスチャーエッチングでエッチングを行う膜厚は部分的にはあるが100～200nm程度であるのに対し、パターンニングの分離に必要なエッチングを行う膜厚は数mm程度である。この関係があるためテクスチャーエッチングと同時にパターンニングの分離が可能となるのである。

【0019】テクスチャーエッチングに一般的に用いられる酢酸、あるいは、塩酸といった酸を用いることにより、テクスチャーエッチングと同時にパターンニングをされた透明電極間の分離を行うことが可能である。 $\text{ZnO}$ 自身は、両性酸化物であるため、アルカリ系のものでもエッチングが可能であるが、 $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ といった元素は透明導電膜に形成する半導体膜に悪影響を及ぼす可能性が大きいので、あまり望ましくない。エッチングを行うためには0.5%程度の酢酸を用いれば数分で可能である。

【0020】このような処理により、10メガオーム以上の分離抵抗を有するパターンニングされた透明導電膜上に薄膜太陽電池を形成することができ、良好な特性を待つ太陽電池を得ることが可能である。もちろん透明導

電膜のパターンニング間の分離抵抗が数百キロオームであっても薄膜太陽電池の変換効率が0になるということはないが、隣り合った電極間で電流がリークしてしまうため、大幅な曲線因子の低下につながる。完全に隣り合ったパターンが分離されていることが理想的であるが、本発明の製造方法を用いて形成した太陽電池であれば、テスター等の測定機では測定不可能なレベルまで分離が可能である。この点では従来の $\text{SnO}_2$ のパターンニングにおける分離抵抗の値(1～10メガオーム)以上が得られており、変換効率向上に本発明が寄与することは言うまでもない。

【0021】

【発明の実施の形態】以下、図1の断面図を参照し、本発明の実施の形態を説明する。まず、透光性絶縁基板1としてガラス基板を用いる。ここではガラスを用いているが、絶縁性基板あるいは表面が絶縁物で覆われていればよい。この上に透明導電膜2を600～800nm程度の膜厚で形成する。

【0022】この透明導電膜2はその材料として $\text{ZnO}$ を用いる。 $\text{ZnO}$ 膜は $\text{Ga}$ あるいは $\text{Al}$ 等を不純物として添加された導電性が高く、透過率も高いものが望ましい。 $\text{ZnO}$ 膜の形成は様々な方法で可能だが、本実施の形態においてはスパッタリング法を用いて形成した。この時の成膜条件は基板温度150℃、アルゴン圧力6m Torr、投入パワー密度2.5mW/cm<sup>2</sup>で形成した。このようにして形成した $\text{ZnO}$ 膜を400℃で1時間、大気中でアニールを行った。これは後に行うテクスチャーエッチングプロセスの際に、全体に均一なエッチングができるように結晶の配向性を整えるためである。

【0023】この後、透明導電膜2のパターンニングを行う。この透明導電膜2は短冊状の形状にそれぞれが分離されて第一の開溝(スクライブライン5)が形成されている。短冊の幅は $\text{ZnO}$ の面抵抗による抵抗ロスを考慮すれば1cm以内が望ましい。通常このような短冊状にパターンニングするためにはレーザースクライブが用いられる。その後、基板を純水で洗浄し、エッチング液を洗い流した。この後、分離抵抗を測定すると、10メガオーム以上であった。

【0024】透明導電膜2上には、 $a\text{-Si:H}_p$ 層、 $a\text{-Si:Hi}$ 層、 $a\text{-Si:Hn}$ 層が順次積層されるアモルファス層3を有する構造となっている。 $a\text{-Si:H}$ 層4は、 $a\text{-SiGe:Hi}$ 層や $a\text{-SiC:Hi}$ 層のような合金層でもよい。 $i$ 層の膜厚は100nmから600nm程度、 $n$ 層の膜厚は数十nmである。 $a\text{-Si:H}_p$ 層の上に形成された $a\text{-Si:Hi}$ 層、 $a\text{-Si:Hn}$ 層は第一の開溝と半分程度が重なるように第二の開溝が形成されている。また、第二の開溝の形成は第一の開溝と同様、パターンニングするためにレーザースクライブが用いられる。

【0025】次に裏面電極4を形成する。裏面電極4は

反射率の比較的高い金属であるAlやAgを用いている。膜厚としては数百nmから数 $\mu$ m程度である。単一の為に裏面電極4を金属電極のみとしているが、裏面での反射光を有効に利用するために、透明導電膜をアモルファス層3の上に形成してもよい。次にレーザースクラブにより第三の関溝を形成する。第三の関溝は第二の関溝より100 $\mu$ m程度離れた場所に40 $\mu$ m程度の幅で形成する。

【0026】本発明により作製した単層の薄膜太陽電池（基板サイズ：650×455mm）の特性は、AM1.5（100mW/c m<sup>2</sup>）においてIsc:0.527A、Voc:65.8V、F.F.:0.73、Pmax:25.3Wであった。

【0027】尚、本実施の形態は光电変換層が単層であるが、タンデム構造のように積層されたものでも良い。

【0028】

【発明の効果】本発明の薄膜太陽電池の製造方法は、薄膜太陽電池を形成する基板上に、透明導電膜としてZnOを形成し、それをレーザ、放電加工等の熱的なパターンニング加工の後に化学的なエッチングを行い、その

際に、透明電極表面に微細な凹凸を同時に形成するプロセスによりなる。また、このような製造方法によりパターンニングされた透明導電膜間の分離抵抗が10メガオーム以上となるため、変換効率の高い薄膜太陽電池の形成が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態1の薄膜太陽電池の概略構造の断面図である。

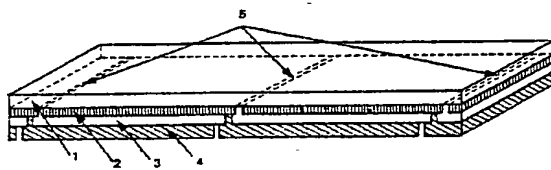
【図2】一般的なZnO膜のパターンニング工程のフローチャートである。

【図3】本発明のZnO膜のパターンニング工程のフローチャートである。

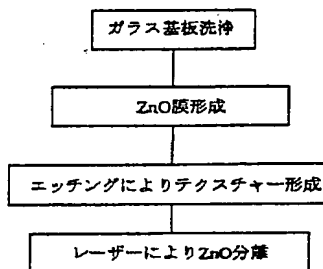
【符号の説明】

- 1：透光性絶縁基板
- 2：透明導電膜
- 3：アモルファスSi層
- 4：裏面電極
- 5：スクラブライン

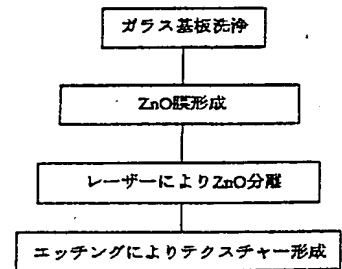
【図1】



【図2】



【図3】





**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

### **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

### **IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**